

⑫ 公開特許公報(A)

平2-249220

⑮ Int. Cl.⁹

H 01 G 9/00
H 01 M 10/40

識別記号

3 0 1
Z

庁内整理番号

7924-5E
8222-5H

⑯ 公開 平成2年(1990)10月5日

審査請求 未請求 請求項の数 6 (全4頁)

⑰ 発明の名称 密封電気化学素子

⑱ 特 願 平1-69719

⑲ 出 願 平1(1989)3月22日

⑳ 発 明 者	棚 橋	一 郎	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉑ 発 明 者	大 迎	淑 三	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉒ 発 明 者	池 田	正 樹	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉓ 発 明 者	吉 田	昭 彦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉔ 発 明 者	西 野	敦	大阪府門真市大字門真1006番地	松下電器産業株式会社内
㉕ 出 願 人	松下電器産業株式会社			大阪府門真市大字門真1006番地
㉖ 代 理 人	弁理士 栗野 重孝			外1名

明 細 書

1. 発明の名称

密封電気化学素子

2. 特許請求の範囲

(1) 正極側と負極側とを電気的に絶縁する低融点ガラスを用いて内部を密封し、電解液と接触する低融点ガラス表面に耐電解液性、電気化学的に安定なセラミックスあるいはガラスからなる被覆層を有することを特徴とする密封電気化学素子。

(2) セラミックスあるいはガラスからなる被覆層はゾルーゲル法を用いて形成されたものであることを特徴とする請求項1記載の密封電気化学素子。

(3) 低融点ガラスが $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系、 $PbO-ZnO-B_2O_3$ 系、あるいは $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスに低膨張セラミックスを混合した複合ガラスであることを特徴とする請求項1記載の密封電気化学素子。

(4) セラミックスあるいはガラスからなる被覆層が SiO_2 、あるいは $MgO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスであることを特徴とする請求項1記載の密封電気化学素子。

子。

(5) 正極側と負極側とを電気的に絶縁する低融点ガラスを用いて内部を密封し、電解液と接触する低融点ガラス表面に耐電解液性、電気化学的に安定な有機樹脂からなる被覆層を有することを特徴とする密封電気化学素子。

(6) 有機樹脂からなる被覆層がシリコン系あるいはフッ素系樹脂であることを特徴とする請求項5記載の密封電気化学素子。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、電気二重層キャパシタや電池あるいはエレクトロクロミックディスプレイ等の密封電気化学素子に関する。

従来の技術

従来の技術を電気二重層キャパシタを例にとり説明する。活性炭繊維布を分極性電極に用いるものは例えば特開昭59-48917号公報に示されているものがある。

その電気二重層キャパシタの構成は、第4図に

示したように活性炭繊維の分極性電極1(正極)、分極性電極2(負極)の片面にアルミニウム、ニッケル等の導電層(集電体)4を形成し、セパレータ3を介し相対向させ、これらを電解液とともに金属ケース8と封口板5および両者を絶縁するガスケット10によって密封したものである。

発明が解決しようとする課題

しかしながら、上記のような構成の電気二重層キャパシタを作成すると、ガスケットにポリプロピレン等のプラスチックを用いているため液体の透過性があり、完全な密閉は非常に困難である。

課題を解決するための手段

本発明は、上記従来技術の課題を解決するため、正極側と負極側とを電気的に絶縁する低融点ガラスを用いて内部を密封し、電解液と接触する低融点ガラス表面に耐電解液性、電気化学的に安定なセラミックス、ガラス、あるいは有機樹脂からなる被覆層を有した構成からなる。

作 用

上記の構成により、液体の透過性のない低融点

ミニウムの面9側で接着する。

低融点ガラス8には、(1) $PbO-B_2O_3-SiO_2$ が重量比で70対20対10から成るガラス、(2) $PbO-ZnO-B_2O_3$ が重量比で70対20対10から成るガラス、(3) $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスと低膨張セラミックスであるチタン酸鉛とを80対20の重量比で混合した複合ガラス、を試した。(1)~(3)の中では(3)の複合ガラスが最も接着強度が強かったので(1)、(2)も使用可能であるが本実施例では(3)のものを用いた。

次に低融点ガラス8によるクラッドメタル間の接着法について述べる。まず低融点ガラスと酢酸ブチル等の溶媒で0.5%に希釈したエチルセルローズ溶液とを混合しスラリー状にした後、これを本体部8aと端部8bのアルミニウム面9の第2図に示した部位に塗布し、100℃で乾燥、アルミニウムの融点より100℃以上低い500℃で20分間焼成してガラスを軟化させ、両部材8a、8bを強固に接着する。このようにして接着した部材の低融点ガラス8が溶液と接触する部分にゾ

ガラスで内部を密封しているので、極めて密封性に優れた電気二重層キャパシタなどの密封電気化学素子を実現することができ、しかも上記被覆層によって低融点ガラスの電解液に対する耐電解液性、電気化学的安定性を確保することができる。

実 施 例

以下に、本発明の実施例を説明する。

<第1実施例>

第1図、第2図は、本発明の第1実施例における電気二重層キャパシタを示す。

分極性電極(正極)1、分極性電極(負極)2には活性炭繊維布(比表面積 $2000\text{ m}^2/\text{g}$ 、目付 $120\text{ g}/\text{m}^2$ のフェノール系活性炭繊維布)を、また集電極4はアルミニウムを溶射法を用いて $150\text{ }\mu\text{m}$ 厚に形成した。ケース8はステンレス鋼(SUS304)と $30\text{ }\mu\text{m}$ 厚のアルミニウムのクラッドメタル板で構成され、本体部8aと両端部8b、8bとからなる。ケース8の端部は第2図に示したような構成になっている。低融点ガラス8を用いて本体部8aと端部8bとをアル

ルゲル法を用いてコーティング膜(被覆層)11を形成し低融点ガラス8を保護する。本実施例ではテトラエトキシシラン、メタノール、水、そして加水分解用触媒としての塩酸混合液を必要な部分に塗布し室温で乾燥後、500℃で焼成した。この工程を3回繰り返すことにより $1.0\text{ }\mu\text{m}$ の二酸化ケイ素から成るコーティング膜11を形成した。

第1図に示したコイン型電気二重層キャパシタにおいて、セパレータ3には、直径10mmのポリプロピレン製多孔膜を用いた。このセパレータ3を介し上記分極性電極1、2を相対向させた後、テトラエチルアンモニウムのホウフッ化塩(Et_4NBF_4)を電解質とした1モル/lのプロピレンカーボネート有機電解液として注入後封口ケーシングし、第1図の7に示した溶接部によってレーザー封口し、ステンレス鋼製の封口板5とケース8とを接合してコイン型キャパシタを作成した。

このキャパシタを2.8Vで充電後、1mAで定電流放電し、容量0.30F、インピーダンス1

0オームを得た。また70℃の雰囲気下で常時2.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は5%であった。従来の構成のコイン型キャパシタの初期特性は本実施例のものとほぼ同等な値を示したが上記と同様な試験後の容量減少率は18%であった。

<第2実施例>

第1実施例と同様な構成のキャパシタにおいて第1図、第2図に示した低融点ガラスが電解液と接触する部位にゾルーゲル法を用いて $MgO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスをコーティングした。以下にその方法を述べる。 MgO 、 B_2O_3 、 SiO_2 の原料はそれぞれ $Mg(OEt)_2$ 、 $B(O-nBu)_3$ 、 $Si(OEt)_4$ を用いた。上記金属アルコキシドとメタノール、水、そして加水分解触媒としての塩酸混合液を必要な部分に塗布し室温で乾燥後、500℃で焼成した。この工程を3回繰り返すことにより0.8μmの $MgO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスから成るコーティング膜を形成した。

第1実施例と同様70℃の雰囲気下で常時2.8

工程を3回繰り返すことにより1.0μmの二酸化ケイ素から成るコーティング膜(被覆層)15を形成した。このようにして得たリード付きのケース蓋18と分極性電極本体18から取り出したリード19a、19bとを20a、20bで示す箇所で接続した後、テトラエチルアンモニウムのホウフッ化塩(Et_4NBF_4)を電解質とした1モル/lのプロピレンカーボネート有機電解液として注入しケース蓋18とステンレス製容器17とを溶接してレーザ封口した。

このキャパシタを2.8Vで充電後、1mAで定電流放電し容量200F、インピーダンス100ミリオームを得た。また70℃の雰囲気下で常時2.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は3%であった。

<第4実施例>

第1実施例のゾルーゲル法により作製したガラス被覆層の代わりにフッ素樹脂を塗布、150℃で15分間乾燥、焼成しフッ素樹脂被覆膜を20μm形成したコイン型キャパシタを試作した。他の

Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は5.2%であった。

<第3実施例>

第3図は本発明の第3実施例における電気二重層キャパシタを示す。分極性電極(正極、負極)には活性炭繊維布(比表面積2000 m^2/g 、目付120 g/m^2 のフェノール系活性炭繊維布)を、集電極にはアルミニウムを溶射法を用いて150μm厚に形成したものを夫々使い、セパレータを介して両極を捲回した分極性電極本体18から両極からのリード12、13を取り出している。 $PbO-B_2O_3-SiO_2$ 系ガラスと低融点セラミックスであるチタン酸鉛とを80対20の重量比で混合した複合ガラス(低融点ガラス)14を用いてアルミニウム製リード12、13とケース蓋(低融点ガラスと接着する部位21はアルミニウム、ステンレスのクラッドメタル)18とを接着した後、テトラエチルアンモニウム、メタノール、水、そして加水分解用触媒としての塩酸混合液を必要な部分に塗布し室温で乾燥後、500℃で焼成した。この

構成材料、キャパシタの構成は第1実施例と同様である。

このキャパシタを2.8Vで充電後、1mAで定電流放電し容量0.31F、インピーダンス9オームを得た。また70℃の雰囲気下で常時2.8Vを印加したところ初期容量に対する1000時間後の容量減少率は8%であった。フッ素樹脂被覆膜の代わりにシリコン樹脂被覆膜を用いてもほぼ本実施例と同様な特性のキャパシタが得られた。

<第5実施例>

第1図における正、負分極性電極の代わりに正極;二酸化マンガン、負極;リチウムを用いたコイン型リチウム電池を試作したところ長期保存性に優れていた。本実施例では電解液に過塩素酸リチウムをプロピレンカーボネートに溶解したものを用いた。

なお、本発明の密封電気化学素子は、上記実施例に示すような電気二重層キャパシタのみならず電池やエレクトロクロミックディスプレイをも含んでいる。

発明の効果

以上説明したように、本発明によれば密封性に優れた信頼性の高い電気化学素子が得られる。

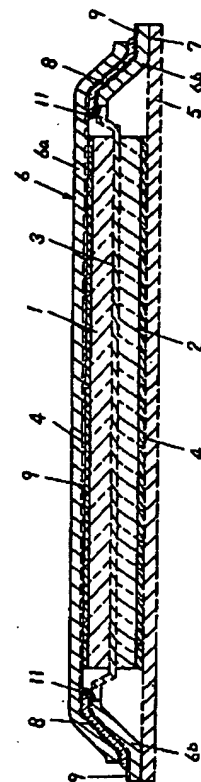
4. 図面の簡単な説明

第1図は本発明の第1実施例における電気二重層キャパシタの断面図、第2図は第1図の部分拡大図、第3図は本発明の第3の実施例における電気二重層キャパシタの断面図、第4図は従来例における電気二重層キャパシタの断面図である。

1...正極、2...負極、8、14...低融点ガラス
11、15...被覆層。

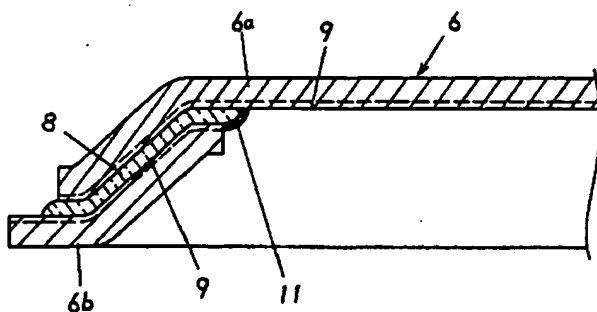
代理人の氏名 弁理士 栗野盛孝 ほか1名

図面点ガラス
2...被覆層
1...正極
8...低融点ガラス
11...被覆層



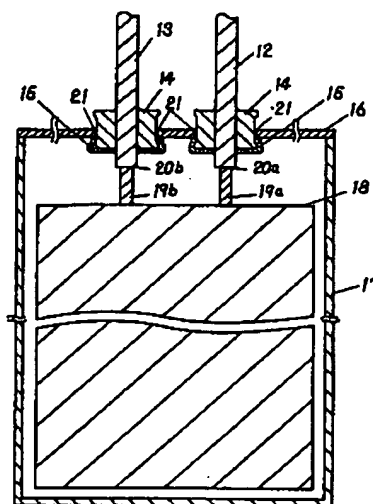
第1図

第2図



第3図

14...低融点ガラス
15...被覆層



第4図

